

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-200895

⑨ Int. Cl.⁵
D 21 H 19/10

識別記号 庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月9日

7003-4L D 21 H 1/34 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高歩留バルブ含有紙

⑮ 特 願 平1-12582

⑯ 出 願 平1(1989)1月20日

⑰ 発 明 者 辻 勝 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑱ 発 明 者 西 修 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 神崎製紙株式会社神崎工場内

⑲ 出 願 人 神崎製紙株式会社 東京都千代田区神田小川町3丁目7番地

⑳ 代 理 人 弁理士 蓮 見 勝

明 細 書

1. 発明の名称 高歩留バルブ含有紙

2. 特許請求の範囲

チオ尿素とグリセリンの混合物及び／又はチオジエタノールを含浸または塗布したことを特徴とする高歩留バルブ含有紙。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、リグニンを含有する高歩留バルブ含有紙に関し、特に耐光性に優れた高歩留バルブ含有紙に関するものである。

「従来の技術」

一般に、リグニンを含有する高歩留バルブ含有紙は、光エネルギーの吸収によって黄褐色化現象を起こし、白色度が低下するため保存性の点で問題を有している。

そのため、耐光性を向上させる方法が種々提案されており、例えば、リグニン内でのフェノキシラジカルの生成を阻止する働きを持つ物質を添加する方法として、芳香族アミンやフェノ

ール誘導体を添加し、ラジカル連鎖反応を停止させる方法、 β -カロチンを添加して一重項酸素を消失させる方法、ベンゾフェノン誘導体を紫外線吸収剤として添加する方法等が提案されている。

また、リグニンを化学改質して耐光性を改善する方法としては、リグニン中のフェノール性水酸基に対するジアゾメタンによるエーテル化や硫酸ジメチルによるメチル化、ベンゾイルクロライドによるベンゾイル化、リグニン中の側鎖 α -カルボニル基を水素化硼素ナトリウムやセミカルバジドにより変成させる方法等も提案されている。

さらに、1-チオグリセロールやグリコールジメルカプトアセテートを高歩留バルブに含浸させて耐光性を改善する方法も提案されている。(TAPP I JOURNAL 65(11)117(1987))

しかし、上記の如き方法では、それぞれ次のような欠点が付随するため、実際の操業への応用は難しくほとんど実施されていないのが実情である。例えば、芳香族アミンやフェノール誘導体等のラジカル連鎖反応を停止させる方法やベンゾフェノ

ン誘導体等の紫外線吸収剤として添加する方法では、使用する薬品自体が紫外線によって褐色や黄色に変色するため得られる作用効果が小さい。

ジアゾメタンによるエーテル化や硫酸ジメチルによるメチル化、ベンゾイルクロライドによるベンゾイル化等のリグニンを化学改質して耐光性を改善する方法では、使用する薬品が有毒であり、バルブ化に使用する樹種によって効果が異なる欠点が付随する。

また、1-チオグリセロールやグリコールジメチルカブトアセテートを高歩留バルブに含浸させる方法では、使用する薬品が非常に高価である。

(本発明で使用する薬品の5～10倍)

「発明が解決しようとする課題」

本発明は、大きな設備変更を伴うことなく通常の製造工程内で実施でき、取り扱いが容易であり、しかも安価な薬品で、優れた耐光性を有する高歩留バルブ含有紙を提供するものである。

「課題を解決するための手段」

本発明は、チオ尿素とグリセリンの混合物及び

／またはチオジエタノールを含浸又は塗布したことを特徴とする高歩留バルブ含有紙である。

「作用」

本発明でいう高歩留バルブとは、例えばメカニカルバルブ、ケミメカニカルバルブ、セミメカニカルバルブ等のリグニンを含有するバルブ、又はこれらを含有した脱墨バルブや再生バルブである。

本発明では耐光性の改良剤として、チオ尿素とグリセリンの混合物及び／又はチオジエタノールを使用するが、チオ尿素とグリセリンは、それぞれ単独使用しても耐光性の効果がなく、混合物として使用して初めて、本発明の顕著な耐光性効果が得られるものである。両者の混合比率は特に限定されないが、等モル混合が最も好ましい。なお、チオ尿素とグリセリンの混合物とチオジエタノールとの併用も可能である。

高歩留バルブ含有紙に含浸または塗布される耐光剤の量は、目標とする耐光性の程度に応じて、適宜選定されるが、高歩留バルブに対して0.5重量%以上が好ましい。

なお、耐光剤は澱粉やPVA等のサイズプレス液、または顔料とバインダーからなる塗料組成物に添加して使用することもできる。

含浸または塗布する方法としては、通常のサイズプレス、含浸コーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、メタリングバーコーター、キャストコーター、カーテンコーター等の一般に使用されている含浸装置または塗布装置が適宜使用できる。

かくして得られる高歩留バルブ含有紙は、耐光性に極めて優れており、しかも経済的にも安価にその効果が達成されるものである。

「実施例」

以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、例中の「部」及び「%」は特に断らない限り、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

(実施例-1)

(1) 原紙の調製

ストーングラウンドバルブ(白色度60%)

50部、晒ケミサーモメカニカルバルブ(白色度83%)6部、と針葉樹晒クラフトバルブ44部からなるバルブ配合で抄紙し、坪量40g/m²の高歩留バルブ含有紙を得た。

(2) 耐光性改良剤の調製

チオ尿素(化学試薬)とグリセリン(化学試薬)とを等モル混合して、20%水溶液を得た。

(3) 塗布

上記(1)で得られた原紙上に、上記(2)で得られた耐光性改良剤をメッシュバーを用いて、塗布量が4g/m²になるように塗布、乾燥した後、スーパーキャレンダー処理して、高歩留バルブ含有紙を得た。

(実施例-2)

耐光性改良剤としてチオジエタノール(化学試薬)の20%溶液を使用した以外は、実施例-1と同様にして高歩留バルブ含有紙を得た。

(実施例-3)

(1) 原紙の調製

晒ケミサーモメカニカルパルプ（白色度 83 %）80部、と針葉樹晒クラフトパルプ20部からなるパルプ配合で抄紙し、坪量 74 g/m^2 の高歩留パルプ含有紙を得た。

(2) 耐光性改良剤の調製

チオ尿素（化学試薬）とグリセリン（化学試薬）とを等モル混合して5%、10%、20%の水溶液を得た。

(3) 塗布

上記(1)で得られた原紙上に、上記(2)で得られた耐光性改良剤をメッシュバーを用いて、塗布量が高歩留パルプに対して、0.8%、3.4%、10.1%になるように塗布、乾燥した後、スーパーキャレンダー処理して、高歩留パルプ含有紙を得た。

(比較例-1)

実施例-1の原紙に、何の処理も施さずに、耐光性の試験を行った。

(比較例-2)

耐光性改良剤として20%溶液のチオ尿素（化

学試薬）を用いた以外は、実施例-1と同様にして高歩留パルプ含有紙を得た。

(比較例-3)

耐光性改良剤として20%溶液のグリセリン（化学試薬）を用いた以外は実施例-1と同様にして高歩留パルプ含有紙を得た。

(比較例-4)

実施例-3の原紙に何の処理も施さずに高歩留パルプ含有紙を得た。

(耐光性評価)

かくして得られた7種類の高歩留パルプ含有紙に、ウェザーメーター（東洋理化工業社製 1灯）を用いて紫外線を2時間と4時間照射した後、白色度の低下の程度を数値評価するために、その照射前後の白色度（Macbeth 色差計460nm 値）の測定を行い、下記の式に示す白色度低下率（%）で評価した。

$$\text{白色度低下率 (\%)} = \frac{\text{照射前白色度} - \text{照射後白色度}}{\text{照射前白色度}} \times 100$$

なお、図-1において、縦軸は白色度低下率（%）、横軸は照射時間（hrs）を示し、(1)は実施例-1、(2)は実施例-2、(3)は比較例-1、(4)は比較例-2、(5)は比較例-3の測定結果を示す。また、図-2においても、図-1と同様に縦軸は白色度低下率（%）、横軸は照射時間（hrs）を示し、高歩留パルプに対する耐光性改良剤の塗布量が、(1)は0.8%の場合を、(2)は3.4%の場合を、(3)は10.1%の場合を、(4)は0%の場合を各々示す。

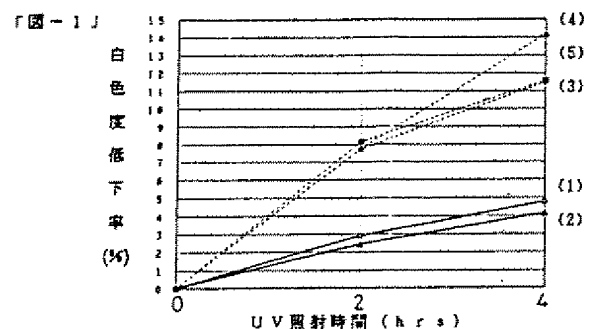
「効果」

図-1及び図-2の結果から明らかなように、本発明の高歩留パルプ含有紙は耐光性に極めて優れていた。

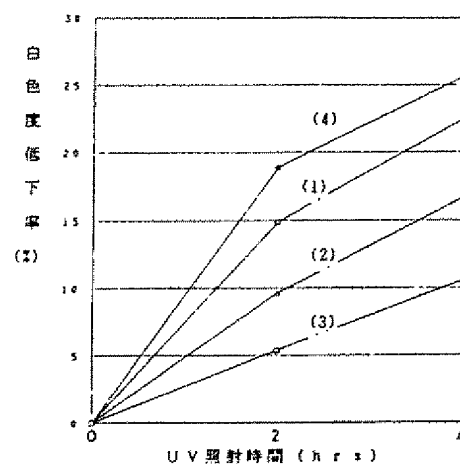
4. 図面の簡単な説明

図-1は、耐光性改良剤の効果の差を示すグラフである。図-2は、耐光性改良剤の塗布量と耐光性の関係を示す図である。

特許出願人 神崎製紙株式会社



「図-2」



Japanese Patent Appln. No. 521917/95
Your Ref.: 21164 JP
(Our Ref.: CH:KHR, W-57-77/961210)

English Translation of Citation 1

Citation 1

Publication No.: Hei 02-200895 A
Date of Publication: August 9, 1990
Application No.: Hei 01-012582
Date of Filing: January 20, 1989
Title of the Invention: HIGH-YIELD PULP-CONTAINING PAPER
Applicant: KANZAKI PAPER MFG CO. LTD.

Claim (1 claim)

High-yield pulp-containing paper impregnated or coated with a mixture of thiourea and glycerin and/or thiodiethanol.

Detailed Explanation of the Invention

[Industrial Applicable Field]

This invention relates to high yield pulp-containing paper which contains lignin, and particularly it relates to high yield pulp-containing paper excellent in light resistance.

[Prior Art]

Generally, high yield pulp-containing paper which contains lignin causes a yellow-browning phenomenon by the absorption of light energy to lower whiteness, and thus has a problem of storability in this point. On that account, various methods of improving light resistance are proposed. For example, as a method of adding a substance having an action to inhibit the formation of a phenoxy radical within lignin, a method of adding an aromatic amine and a phenol derivative to stop the radical chain reaction, a method of adding β -carotin to allow the singlet oxygen to disappear, a method of adding a benzophenone derivative as an ultraviolet absorber and the like are proposed.

Further, as a method of chemically modifying lignin to improve the light resistance, a method of etherifying the phenolic

Japanese Patent Appln. No. 521917/95
Your Ref.: 21164 JP
(Our Ref.: W-57-77/961210)

hydroxyl group with diazomethane, a method of methylating the phenolic hydroxyl group with dimethyl sulfate, a method of benzoylating the phenolic hydroxyl group with benzoyl chloride, a method of modifying the side chain of the α -carbonyl group with sodium boron hydride or semicarbazone and the like are proposed.

Furthermore, a method of impregnating high-yield pulp with 1-thioglycedrol and glycol dimercaptoacetate to improve the light resistance is proposed. [TAPPI Journal 65 (11), 117 (1987)]

However, according the above described methods, respective following defects are caused and thus, the real situation is that these methods are difficult to apply to actual operations and are hardly practiced. For example, in the method of stopping the radical chain reaction of an aromatic amine and a phenol derivative and in the method of adding benzophenone derivative or the like as an ultraviolet absorber, the chemicals used as such are discolored in brown and yellow by ultraviolet rays, and thus the resulting effect is small.

In the methods of chemically modifying lignin by the etherification with diazomethane, the methylation with dimethyl sulfate, the benzoylation with benzoyl chloride or the like to improve light resistance, the chemicals used are harmful and a defect is brought about due to the difference in effect depending on the type of the wood used in making pulp.

Further, in the method of impregnating high-yield pulp with 1-thioglycerol and glycol dimercaptoacetate, the chemicals used are very expensive. (For example, the cost is 5 to 10 times the cost of the chemicals used in this invention.)

[Problem to Be Solved by the Invention]

This invention provides high-yield pulp-containing paper which can be practically obtained within the normal production steps without largely changing facilities, is easy to handle and furthermore excels in light stability with the use of inexpensive chemicals.

Japanese Patent Appln. No. 521917/95
Your Ref.: 21164 JP
(Our Ref.: W-57-77/961210)

[Means to Solve the Problem]

The present invention is high-yield pulp-containing paper impregnated or coated with a mixture of thiourea and glycerin and/or thiodiethanol.

[Action]

The "high-yield pulp" in this invention means lignin-containing pulp such as mechanical pulp, chemimechanical pulp and semi-mechanical pulp or deinked pulp and recycled pulp which contain the lignin-containing pulp.

As the light resistance modifier, a mixture of thiourea and glycerin and/or thiodiethanol is used in this invention but single use of thiourea or glycerin has no effect on light resistance, and a remarkable effect on light resistance can be obtained only when the mixture of thiourea and glycerin is used. The mixing ratio of both is not particularly limited but an equimolar mixture is most preferred. Further, it is also possible to use the mixture of thiourea and glycerin in combination with thiodiethanol.

The amount of the light resistance agent with which the high-yield pulp-containing paper is impregnated or coated is suitably selected depending on the target light resistance, and 0.5 weight% or more based on the high-yield pulp is preferred.

Further, the light resistance agent may be added to a size press liquid such as starch and PVA or a coating composition comprising a pigment and a binder in use.

As the impregnation or coating method, a normal size press, an impregnation coater, an air-knife coater, a roll coater, a blade coater, a gravure coater, a metering coater, a cast coater, a curtain coater and the like which are generally used impregnation devices or coating devices can be suitably used.

The high-yield pulp-containing paper thus obtained has extremely superior light resistance, and furthermore can achieve its effect economically at a low cost.

[Examples]

Japanese Patent Appln. No. 521917/95
Your Ref.: 21164 JP
(Our Ref.: W-57-77/961210)

This invention will be more specifically explained by giving examples but the invention is naturally not limited to them. In the examples "part" and "%" are "part by weight" and "weight%", respectively unless otherwise stated.

Example 1

(1) Preparation pf Base Paper

Paper-sheeting was performed with a formulation having 50 parts of stone-ground pulp (whiteness 60%), 6 parts of bleached chemithermomechanical pulp (whiteness 83%) and 44 parts of conifer bleached kraft pulp to obtain high-yield pulp-containing paper having a basis weight of 40 g/m².

(2) Preparation of Light Resistance Modifier

Thiourea (chemical reagent) and glycerin (chemical reagent) were mixed in equimolar amounts to obtain a 20% solution.

(3) Coating

The light resistance modifier obtained in the above (2) was coated on the base paper obtained in the above (1) with the use of a mesh bar so as to make the coating amount 4 g/m², dried and thereafter treated by a super calender to obtain high-yield pulp-containing paper.

Example 2

A high-yield pulp-containing paper was obtained in the same manner as in Example 1 except that a 20% solution of thiodiethanol (chemical reagent) was used as the light resistance modifier.

Example 3

(1) Preparation of Base Paper

Paper-sheeting was performed with a formulation having 80 parts of bleached chemithermomechanical pulp (whiteness 83%) and 20 parts of conifer bleached kraft pulp to obtain high-yield pulp-containing paper having a basis weight of 74 g/m².

(2) Preparation of Light Resistance Modifier

Thiourea (chemical reagent) and glycerin (chemical reagent) were mixed in equimolar amounts to obtain 5%, 10% and 20%

Japanese Patent Appln. No. 521917/95
Your Ref.: 21164 JP
(Our Ref.: W-57-77/961210)

solutions, respectively.

(3) Coating

The light resistance modifier obtained in the above (2) was coated on the base paper obtained in the above (1) with the use of a mesh bar as to make the coating amount 0.8%, 3.4% and 10.1%, respectively, dried and thereafter treated by a super calender to obtain three types of high-yield pulp-containing paper.

Comparative Example 1

The base paper of Example 1 was subjected to the light resistance test without undergoing any treatment.

Comparative Example 2

High-yield pulp-containing paper was obtained in the same manner as in Example 1 except that a 20% solution of thiourea (chemical reagent) was used as the light resistance modifier.

Comparative Example 3

High-yield pulp-containing paper was obtained in the same manner as in Example 1 except that a 20% solution of glycerin (chemical reagent) was used as the light resistance modifier.

Comparative Example 4

The base paper of Example 3 was not subjected to any treatment to obtain high-yield pulp-containing paper.

Evaluation of Light Resistance

With the use of a weather meter (one light, manufactured by Toyo Rika Kogyo K.K.), 7 types of the high-yield pulp-containing paper thus obtained were irradiated with ultraviolet rays for 2 hours and 4 hours, respectively, and thereafter the whiteness (value at 460 nm of a Macbeth color difference meter) before and after the irradiation was measured in order to numerically evaluate the extent of lowering in whiteness, and the light resistance was evaluated by the lowering ratio of whiteness represented by the following formula.

Lowering Ratio of Whiteness (%) = $\left[\frac{\text{whiteness before irradiation} - \text{whiteness after irradiation}}{\text{whiteness before irradiation}} \right] \times 100$

Japanese Patent Appln. No. 521917/95
Your Ref.: 21164 JP
(Our Ref.: W-57-77/961210)

Further, in Fig. 1, the ordinate represents lowering ratio of whiteness in % and the abscissa represents ultraviolet irradiation time in hours, and (1) is the measuring result of Example 1; (2) is that of Example 2; (3) is that of Comparative Example 1; (4) is that of Comparative Example 2; and (5) is that of Comparative Example 3. Also in Fig. 2, the ordinate represents lowering ratio of whiteness in % and the abscissa represents ultraviolet irradiation time in hours, and respective coating amounts of the light resistance modifier based on the high-yield pulp are 0.8% in (1); 3.4% in (2); 10.1% in (3); and 0% in (4).
[Effect]

As would be clear from the results of Fig. 1 and Fig. 2, the high-yield pulp-containing paper was extremely superior in light resistance.

[Brief Explanation of the Drawings]

Fig. 1 is a graph showing the difference in the effect of light resistance modifiers, and Fig. 2 is a diagram showing the relationship between the coating amount of the light resistance modifier and the light resistance.